

- ..1i
- 6 - (C) WPI / DERWENT
- N - 1992-289071 [35]
- P - JP19900327337 19901127
- PR - JP19900327337 19901127
- TI - Vinyl chloride resin compsn. for glass-vinyl chloride type resin monolithic moulding - comprising vinyl chloride type resin, plasticiser, and aliphatic mono- and dihydric alcohol(s)
- IW - POLYVINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION GLASS POLYVINYL CHLORIDE TYPE RESIN MONOLITHIC MOULD COMPRISE POLYVINYL CHLORIDE TYPE RESIN PLASTICISED ALIPHATIC MONO DI HYDRIC ALCOHOL
- PA - (SEKI) SEKISUI CHEM IND CO LTD
- PN - JP4198343 A 19920717 DW199235 C08L27/06 007pp
- IC - B29C45/14 ; B29K27/06 ; B29K105/20 ; B29L31/30 ; C08K5/05 ; C08L27/06
- AB - J04198343 A vinyl chloride type resin compsn. comprises 100 pts.wt. of vinyl chloride type resin, 20-150 pts.wt. of plasticiser and 0.5-15 pts.wt. of 10-34 C aliphatic monohydric alcohol or 6-25C aliphatic dihydric alcohol.
- A glass-vinyl chloride type resin monolithic moulding obtd. by injection moulding the vinyl chloride type resin compsn. around the peripheral edges of glass monolithically is also claimed. As the plasticiser, diisodecyl phthalate and tri-2-ethylheptyl trimellitate are suitably used. As the monohydric alcohol, 12 cpds., e.g. 1-decanol, 2-decanol, 1-dodecanol, etc. are cited and as the dihydric alcohol, 8 cpds., e.g. 1,6-hexane-diol, 1,8-octane-diol, etc. are cited.
- USE/ADVANTAGE - The glass-vinyl chloride type resin monolithic moulding is used for car, building, etc., because the vinyl chloride resin compsn. has good fluidity in injection moulding and the produced mouldings have tack-free property and good surface hardn(Dwg.0/1)

⑫ 公開特許公報(A)

平4-198343

⑤Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)7月17日
 C 08 L 27/06 9166-4 J
 B 29 C 45/14 2111-4 F
 C 08 K 5/05 KGT 7167-4 J
 // B 29 K 27:06
 105:20
 B 29 L 31:30 4F
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形用塩化ビニル系樹脂組成物及び
 それを用いたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体

⑯特 願 平2-327337

⑰出 願 平2(1990)11月27日

⑱発 明 者 青 野 渉 山口県新南陽市河内町7丁目の25
 ⑱発 明 者 中 村 裕 信 山口県新南陽市政所1丁目2番10号
 ⑱発 明 者 加 計 博 志 山口県新南陽市坂根町11番地の21
 ⑲出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

発 明 の 名 称

ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形用塩化ビニル系樹脂組成物及びそれを用いたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体

特 許 請 求 の 範 囲

1. 塩化ビニル系樹脂100重量部、可塑剤20～150重量部ならびに、炭素数10～34の脂肪族一価アルコールまたは炭素数6～25の脂肪族二価アルコール0.5～15重量部からなることを特徴とするガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形用塩化ビニル系樹脂組成物。
2. 特許請求の範囲第1項記載の塩化ビニル系樹脂組成物が射出成形され、ガラスの周縁部に一体的に形成されていることを特徴とするガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は車両、建築物等に用いられるガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形用塩化ビニル系樹脂組

成物及びそれを用いたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体に関する。

(従来の技術)

一般に、自動車用のリアウインド、クォーターウインド等の窓材に使用される枠材(以下モールという)としては、ゴム、塩化ビニル樹脂等が用いられている。

従来は、これら窓材は、ガラスをシール材を介して車体の枠体にはめ込んだ後、モールを取り付ける方式によって、車体に装着されていた。しかしながら、上記方式は手作業主体の上、工程数も多いため経済的ではなかった。

この問題を解決するために、例えば、特開昭62-68992号公報、特開平2-60722号公報等に記載されているガラス・塩化ビニル樹脂一体成形方式(以下モジュールウインド方式という)、すなわち、ガラスを射出成形機の金型内にセットし、ガラス周縁部に塩化ビニル樹脂からなる枠材を一体成形する方式によって得られた窓材を車体に装着する方法が採用されている。

上記モジュールウインド方式に用いられる塩化ビニル樹脂としては、塩化ビニル単独重合体に可塑剤を添加した組成物が使用されていた。しかしながら、この組成物は、射出成形時の流動性が悪いため、ガラス周縁部を塩化ビニル樹脂の射出成形体で完全に覆うには射出圧、型締圧等を高くする必要があり、その結果、ガラスが強い圧力で締め付けられ、ガラスが破損し易いという欠点があった。

一方、射出成形時の塩化ビニル樹脂の流動性を向上させる方法としては、塩化ビニル樹脂の重合度を下げることが試みられているが、低重合度の塩化ビニル樹脂を用いると流動性は向上するものの、可塑剤の保持性能が低下するため、得られた射出成形体内部から可塑剤がブリードアウトし、その結果、射出成形体の機械物性が低下したり、射出成形体表面がタック性をおびるという欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記欠点に鑑みてなされたものである。

ルメタクリレート、フェニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類などがあげられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種以上併用されてもよい。

上記塩化ビニル以外の重合体としては、塩化ビニルをグラフトさせることが可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-酸化炭素共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート-酸化炭素共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体、ポリウレタン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどがあげられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種以上併用されてもよい。

り、射出成形時の樹脂の流動性に優れたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形用塩化ビニル系樹脂組成物及び機械物性に優れ、かつ表面にタック性のないガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明で用いられる塩化ビニル系樹脂としては任意のものが用いられてよく、塩化ビニルの単独重合体の他に、塩化ビニルと塩化ビニル以外の重合性単量体が共重合された共重合体、塩化ビニル以外の重合体に塩化ビニルをグラフトさせたグラフト共重合体等が使用できる。

上記重合性単量体としては、反応性二重結合を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等の α -オレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、ブチルビニルエーテル、セチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、メチルアクリレート、エチルアクリレート等のアクリル酸エステル類、メチルメタクリレート、エチ

上記共重合体の構成は上述の通りであるが、共重合体中の塩化ビニル以外の構成単位の含有量は多くなると最終的に得られる成形体の機械物性が低下するので40重量%以下が好ましい。

上記塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、小さくなると最終的に得られる成形体の機械物性が低下するとともに可塑剤の保持力が低下して成形体表面がタック性を有し、大きくなると射出成形時の塩化ビニル系樹脂組成物の流動性が低下するので400~1500が好ましい。

上記塩化ビニル系樹脂の製造方法は任意の方法が採用されてよく、例えば、ラジカル重合開始剤を用いて塩化ビニルの重合で通常行われている公知の懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法等があげられる。懸濁重合法は、得られる重合体に不純物が含まれにくく、また製造コストが比較的安価なことから好適に採用される。

本発明に用いられる可塑剤としては、上記塩化ビニル系樹脂と相溶性のあるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、フタル酸ジメチ

ル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジイソデシル等のフタル酸系、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-*n*-ヘキシル等のアジピン酸系、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル等のリン酸系、トリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリブチル等のトリメリット酸系、塩素化パラフィン系、ポリエステル系等があげられ、揮発性が少なく、耐フォギング性に優れたフタル酸ジイソデシル（以下DIDPという）、トリメリット酸-トリ-2-エチルヘキシル（以下TOTMという）が好適に用いられる。これらは、単独で使用されてもよいし、2種以上併用されてもよい。

上記可塑剤の塩化ビニル系樹脂組成物中の含有量は、少なくなると射出成形時の流動性が低下し、多くなると最終的に得られる成形体表面にタック性が現れるので、上記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して20～150重量部である。

本発明で用いられる脂肪族一価アルコールは、炭素数が少なくなると射出成形時に蒸発して塩化

ビニル系樹脂組成物の流動性が低下し、多くなると塩化ビニル系樹脂との相溶性が悪くなり、最終的に得られる成形体の機械物性が低下するので、炭素数は10～34に限定される。

上記脂肪族一価アルコールは、側鎖を有していてもよいが、直鎖状のものがより好ましく、例えば、1-デカノール、2-デカノール、1-ドデカノール、2-ドデカノール、1-テトラデカノール、3-テトラデカノール、1-オクタドデカノール、1-エイコサノール、1-テトラコサノール、1-ヘキサコサノール、1-オクタコサノール、1-トリアコンタノール等があげられる。

本発明で用いられる脂肪族二価アルコールは、炭素数が少なくなると射出成形時に蒸発して塩化ビニル系樹脂組成物の流動性が低下し、多くなると融点が高くなるため流動性改善効果がありなく、成形性が低下するので、炭素数は6～25に限定される。

上記脂肪族二価アルコールは、側鎖を有していてもよいが、直鎖状のものがより好ましく、例えば、

ば、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 2-ドデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 16-ヘキサンジオール、1, 20-エイコサンジオール、1, 24-テトラコサンジオール等があげられる。

上記脂肪族一価アルコール及び二価アルコールは、単独で使用されてもよいし、2種以上併用されてもよく、その添加量は、少なくなると射出成形時の塩化ビニル系樹脂組成物の流動性が低下し、多くなると最終的に得られる成形体の機械物性が低下するので、前記塩化ビニル系樹脂100重量部に対して0.5～15重量部である。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて、ブチル錫マレート、オクチル錫マレート等の錫系安定剤、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛等の有機金属塩系安定剤、金属石ケン系安定剤、エポキシ化大豆油、エポキシ化アミノ油等の有機エポキシ化合物系安定剤などの熱安定剤、ポリエチレンワックス、パラフィンワックス等の脂肪族炭化水素系滑剤、ステアリルアルコール等の高級脂肪族アルコール系滑剤、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸等の高級脂肪酸系滑剤、脂肪酸アミド系滑剤、脂肪酸エステル系滑剤などの滑剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などの紫外線吸収剤、アクリル系加工助剤、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤などの難燃剤、炭酸カルシウム、クレー、マイカなどの充填剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料等が添加されてもよい。

ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体の製造方法は任意の方法が採用されてよいが、射出成形により成形されるのが好ましく、本発明2のガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体は、上記塩化ビニル系樹脂組成物が射出成形され、ガラスの周縁部に一体的に形成されている。

上記ガラスとしては、特に限定されるものではなく、例えば、自動車用強化ガラス、自動車用合わせガラス等の加工ガラス、建築用未加工ガラス

などがあげられる。これらのガラスは、金型内に設置され、その周縁部に上記塩化ビニル系樹脂組成物が射出成形され一体化されるが、ガラスと塩化ビニル系樹脂組成物との接着性をより向上させるために、ガラス周縁部の塩化ビニル系樹脂組成物と接触するガラス表面に、エポキシ系樹脂接着剤、フェノール変成エポキシ系樹脂接着剤、ポリアミド系樹脂接着剤等の公知のガラス・塩化ビニル系樹脂組成物接着用接着剤の層を予め設けた後、塩化ビニル系樹脂組成物を射出成形してもよい。

上記射出成形の方式としては、上記塩化ビニル系樹脂組成物を加熱分解させることなく射出成形できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ブランチ方式、ブランチ・プリブラ方式、スクリュ・プリブラ方式、スクリュ・イン・ライン方式等があげられ、ブランチ方式が好適に用いられる。

上記ブランチ方式の射出成形は、加熱したシリンドラ中で上記塩化ビニル系樹脂組成物を加熱流動化し、これを出ラムにより金型中にブランチ

で押し込む成形法である。

上記ブランチ方式の射出成形においては、射出成形機のシリンドラ内の圧力は100～300 kg/cm²とするのが好ましく、また射出成形機シリンドラ内の塩化ビニル系樹脂組成物は、160～200℃で熔融状態とされ、これを金型のキャビティ内に充填するのが好ましい。

以下、図面を参照し、塩化ビニル系樹脂組成物を射出成形してガラス周縁部に一体的に成形体を形成する工程を説明する。

第1図は本発明2のガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を射出成形して製造する工程を例示する模式断面図である。

第1図において、3は上型31と下型32からなる金型であり、金型3には熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物21を注入する樹脂注入口34と金型冷却用冷却水パイプ33が設置されている。

35は上型31と下型32により形成されたキャビティであり、ガラス1を挟持する中央空隙部37と熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物21を

充填するための周縁空隙部36とから形成されている。

以下、製造方法を説明する。

まず、第1図(イ)に示すように、ガラス1を中央空隙部37に配置し、金型を閉じる。次に第1図(ロ)に示すように、金型3を型締めした後、周縁空隙部36に熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物21を樹脂注入口34より注入してキャビティ35内に熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物21を充填し、冷却水パイプ33に冷却水を流して金型3を冷却すると、第1図(ハ)に示すように、周縁空隙部36に注入された熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物21が冷却固化され、塩化ビニル系樹脂成形体2がガラス1の周縁部に一体的に形成される。次いで、第1図(ニ)に示すように、金型3を開いて取り出すと、ガラス1と塩化ビニル系樹脂成形体2が一体的に射出成形されたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体Aが得られる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

なお、「部」とあるのは「重量部」を意味する。

また、結果に示した塩化ビニル系樹脂組成物およびガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体に関する各物性の測定方法は次の通りである。

1. 塩化ビニル系樹脂組成物に関する物性

(1) 流動性

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を高化式フローテスタ(島津製作所製、型式:CF T-500)に供給して、170℃、100 kgf/cm²荷重の条件下で1φ×10 mmのノズルを使用して測定した。

(2) 引張強度

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を下記条件下でプレス成形して厚さ2 mmの塩化ビニル系樹脂板を作製し、JIS K 6745に準拠して測定した。

(プレス成形条件)

予熱 : 170℃、3分

プレス : 50 kg/cm²、4分

冷却 : 10分

(3) タック性

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を上記条件下でプレス成形して作製した厚さ2mmの塩化ビニル系樹脂板を70℃、95%RHの雰囲気下に1週間放置した後、その表面の状態を22℃、65%RHの雰囲気下で官能検査して下記の判定基準によりタック性を評価した。

○ : タック性なし

× : 試料表面がベタついた状態であり、タック性有り

(4) ショア硬度

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を上記条件下でプレス成形して作製した厚さ2mmの塩化ビニル系樹脂板を用いて、その表面の硬度をショア硬度計(上島製作所製、型式:HD-103N)により測定した。

2. ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体に関する物性

(1) 耐ショートショット性

塑剤、脂肪族一価アルコール又は二価アルコール、バリウム-亜鉛系液状安定剤(アデカア-ガス社製、商品名:AC-190)1.5部、バリウム-亜鉛系粉末状安定剤(アデカア-ガス社製、商品名:AP-550)0.5部及び有機エポキシ化合物系安定剤(アデカア-ガス社製、商品名:O-130P)3.0部をスーパーミキサー(川田製作所社製、型式:SMG-100)に供給し、100℃まで昇温しながら20分間攪拌した後、内容物をクーリングミキサー(川田製作所社製、型式:CO-100)に移し、15分間攪拌し、30℃以下まで冷却してコンパウンドを得た。

得られたコンパウンドを金型温度およびバレル先端温度が155℃に設定された押出機(長田製作所社製、型式:SLM-50)に供給し、熔融混練して押出物を得た。

得られた押出物を冷却した後、コールドカットペレタイザー(ユニオン・プラスチック社製、型式:UC-152)に供給し、カッティングしてペレット状の塩化ビニル系樹脂組成物を得た。

得られたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を目視観察して、下記の判定基準により耐ショートショット性を評価した。

○ : ガラス周縁部の塩化ビニル系樹脂組成物の成形体が欠落のない状態で存在する

× : ガラス周縁部の塩化ビニル系樹脂組成物き成形体が一部欠落してショートショット状態で存在する

(2) タック性

得られたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を70℃、95%RHの雰囲気下に1週間放置した後、塩化ビニル系樹脂組成物の成形体表面の状態を22℃、65%RHの雰囲気下で官能検査して下記の判定基準によりタック性を評価した。

○ : タック性なし

× : 試料表面がベタついた状態であり、タック性有り

実施例1~7、比較例1~5

第1表に示した所定量の塩化ビニル樹脂、可塑

得られた塩化ビニル系樹脂組成物を用いて、前記測定法に基づき、塩化ビニル系樹脂組成物に関する各物性を測定し、結果を第1表に示した。

次いで、射出成形機(東芝機械社製、型式:IS-350E)に設置された金型内に、周縁部にエポキシ系樹脂接着剤(セメダイン社製、商品名:セメダイン1500)層を幅1cm、厚さ25μmに形成したガラス(300×300×3mmの大きさの強化ガラス)を配置し型締した後、上記ペレット状の塩化ビニル系樹脂組成物を上記射出成形機に供給し、上記塩化ビニル系樹脂組成物を190℃に加温して熔融し、樹脂注入口よりシリンダー内圧力170kg/cm²で注入して上記熔融状態の塩化ビニル系樹脂組成物をキャビティ内に充填した。

次に、金型冷却用の冷却水パイプに冷却水を流して金型を冷却し、キャビティ内の熔融塩化ビニル系樹脂組成物を冷却固化させた後、型を開いて取り出し、ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を得た。

得られたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を用いて、前記測定法に基づき、ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体に関する各物性を測定し、結果を第1表に示した。

(以下余白)

第1表

		塩化ビニル樹脂		可塑剤		脂肪族一価アルコール又は脂肪族二価アルコール		物 性					
								塩化ビニル系樹脂組成物				ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体	
		平均重合度	添加量 (部)	種類	添加量 (部)	種 類	添加量 (部)	流動性 (cc/sec)	引張強度 (kg/cm ²)	タック性	ショア 硬 度	耐ショート ショット性	タック性
実 施 例	1	700	100	TOTM	70	1-オクタデカノール	5	2.0	140	○	76	○	○
	2	700	100	TOTM	70	1-オクタデカノール	10	3.0	125	○	75	○	○
	3	700	100	DIDP	70	1-オクタデカノール	10	3.6	125	○	75	○	○
	4	700	100	DIDP	70	1-テトラデカノール	5	2.6	140	○	76	○	○
	5	700	100	DIDP	70	1-オクタデカノール	5	2.1	140	○	77	○	○
	6	700	100	TOTM	70	1,12-ドデカジオール	5	1.8	140	○	77	○	○
	7	700	100	TOTM	70	1,20-エイコサジオール	5	2.0	140	○	77	○	○
比 較 例	1	500	100	TOTM	70	————	——	2.3	90	×	75	○	×
	2	700	100	TOTM	70	————	——	0.8	140	○	76	×	○
	3	700	100	DIDP	100	————	——	2.7	90	×	58	○	×
	4	700	100	DIDP	70	1-オクタデカノール	20	4.0	70	×	70	○	×
	5	700	100	DIDP	70	1,12-ドデカジオール	20	成形不能				成形不能	

(発明の効果)

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の成は前記した通りであり、塩化ビニル系樹脂に、特定量の可塑剤と、特定量の脂肪族一価アルコール又は二価アルコールが配合されているから、射出成形時の流動性に優れ、かつ上記塩化ビニル系樹脂組成物を用いて作製した成形体表面はタック性がなく、表面硬度が優れている。

本発明2のガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体は、上記塩化ビニル系樹脂組成物がガラスの周縁部に射出成形されているから、射出成形時に塩化ビニル系樹脂組成物が優れた流動性を示し、射出圧、型締圧等を上げなくてもガラス周縁部に塩化ビニル系樹脂組成物が完全に回り込み、ショートショット状態とならず、ガラス周縁部の塩化ビニル系樹脂組成物の成形体が欠落していないガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を得ることができ、得られたガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体の塩化ビニル系樹脂成形体表面はタック性を示さない。

図面の簡単な説明

第1図(イ)、(ロ)、(ハ)および(ニ)は本発明2のガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体を射出成形して製造する工程を例示する模式断面図である。

A ガラス・塩化ビニル系樹脂一体成形体、
1 ガラス、2 塩化ビニル系樹脂成形体、
3 金型

出願人 積水化学工業株式会社
代表者 廣 田 馨

